

⑱日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—59283

⑤Int. Cl.²
C 07 D 213/00

識別記号 ⑥日本分類
16 E 431

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)5月12日
7138—4C

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭2、3、5-トリクロロピリジンの製造方法

⑰特 願 昭52—124007

⑱出 願 昭52(1977)10月18日

⑲発 明 者 西山隆三

高槻市真上町5丁目41番22号

同 藤川敢市

草津市西渋川2丁目6番1号

同 横道勲

⑲発 明 者 草津市野村町221番地
那須陸男

同 草津市野村町221番地

辻井康弘

⑲出 願 人 草津市野村町221番地

石原産業株式会社

大阪市西区江戸堀一丁目3番11号

明 細 書

1. 発明の名称 2,3,5-トリクロロピリジンの製造方法

2. 特許請求の範囲

2-アミノピリジンの塩酸溶液に塩素を作用させて2-アミノ-3,5-ジクロロピリジンとし、次いで反応生成物を30～60℃に保ちながら亜硝酸塩を作用させて2,3,5-トリクロロピリジン及び3,5-ジクロロ-2-ピリドンを得る工程と、3,5-ジクロロ-2-ピリドンに塩化チオニル、オキシ塩化リン、又はオキシ塩化リンと五塩化リンとを作用させて2,3,5-トリクロロピリジンを得る工程とを含むことを特徴とする、2,3,5-トリクロロピリジンを製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、2,3,5-トリクロロピリジン(以下、TCPと略称する)を工業的に有利に製造する方法に関する。

農薬、医薬、染料などの分野で3,5-ジクロ

ロピリジル-2-オキシ誘導体が大量に必要とされている。TCPはその中間体として有用なものであるが、その工業的製造法は未だ確立していない。従来2-アミノピリジンを硫酸又は塩酸中で塩素化して2-アミノ-3,5-ジクロロピリジンを生成させること、及び2-アミノ-3,5-ジクロロピリジンを塩酸中で0℃付近の低温においてジアゾ化してTCPを得ることが知られている。

しかし、ジアゾ化の前に一旦2-アミノ-3,5-ジクロロピリジンを分離する必要があつて操作を複雑にしたり、ジアゾ化反応で多量の3,5-ジクロロ-2-ピリドンが副生するため収率が低く、その上この副生物の用途がなかつたりして、工業的实施には難があるとされていた。

本発明者達は、TCPを製造する工業的方法について検討を重ねていたところ、(1)2-アミノピリジンの塩素化を塩酸中で行ない、生成する2-アミノ-3,5-ジクロロピリジンを液から取り出さずに、ジアゾ化を従来より高い30

～60℃で進行させることにより、塩素化、ジアゾ化が連続的に行なえ、かつ塩酸の使用量を減少させ得ること、(2)副生物である3,5-ジクロロ-2-ピリドン¹は特定の塩素化剤を作用させると容易にしかも高率でTCPに転化でき、反応工程全体としてのTCPの2-アミノピリジンに対する収率が80%以上となり、かつTCPが98%以上の高純度で得られること、などを見出した。

すなわち本発明方法は、2-アミノピリジンの塩酸溶液に塩素を作用させて2-アミノ-3,5-ジクロロピリジンとし、次いで反応生成液を30～60℃に保ちながら亜硝酸塩を作用させて2,3,5-トリクロロピリジン及び3,5-ジクロロ-2-ピリドンを得る工程と、3,5-ジクロロ-2-ピリドンに塩化チオニル、オキシ塩化リン、又はオキシ塩化リンと五塩化リンとを作用させて2,3,5-トリクロロピリジンを得る工程を含むことを特徴とする2,3,5-トリクロロピリジンの製造方法である。

に吹き込むとよい。系内の温度が40℃より低いとジクロル化が困難となり、目的物が得られにくくなる。

次いで前記反応で生成した2-アミノ-3,5-ジクロロピリジンの塩酸溶液に亜硝酸塩を30～60℃で作用させてジアゾ化する。従来のジアゾ化は0℃付近の低温で行なわれていたが、本発明方法では30～60℃で実施できる。このように、従来行なわれていたのにくらべて高い温度で反応させるために生成物の析出量が少ないので、塩酸を追加する必要もなく、塩酸使用量を著しく減らすことが可能になった。ジアゾ化反応で使用する亜硝酸塩としては、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムなどがあり、普通亜硝酸ナトリウムを水溶液として用いるのが好ましい。亜硝酸塩の量は2-アミノ-3,5-ジクロロピリジン1モルに対し1.2～1.8モル程度である。反応温度は前記の通り30～60℃であるが、より望ましくは40～50℃である。反応温度がこの範囲より低い場合はジアゾ化反

本発明方法によれば

- (1) 途中で2-アミノ-3,5-ジクロロピリジンを液から取り出す必要がないので塩素化及びジアゾ化を連続して行なえる、
- (2) 全反応工程を常温～60℃で操作できるので工業的に有利でかつ経済的である、
- (3) 副生物である3,5-ジクロロ-2-ピリドンも目的物のTCPに容易にかつ高率で転化させるので全体としてのTCPの収率が著しく向上し、これまで有効利用のむずかしかった3,5-ジクロロ-2-ピリドンを実質的に副生しないなどの利点がもたらされる。

本発明方法においては、先ず2-アミノピリジンを高濃度の塩酸に溶解し、この中に塩素ガスを吹き込んで、2-アミノ-3,5-ジクロロピリジンを生成させる。2-アミノピリジンを溶解させるには、普通、2-アミノピリジン1モル当り濃塩酸4～10モル程度を使用するのがよい。塩素ガスは系内の温度を40～60℃望ましくは50～60℃に維持しながら連続的

に進行するものの溶液からの溶質の析出が多くなり、これを溶解するための余分の塩酸が必要となり好ましくない。高い場合は不必要に温度を上げることになって収率の低下につながる。

上記ジアゾ化反応ではTCPとその半量以上の3,5-ジクロロ-2-ピリドンとが生成する。本発明方法においては次に、TCP及び3,5-ジクロロ-2-ピリドンとを、それぞれ単独で、或は混合物として液から分離し、3,5-ジクロロ-2-ピリドン又はそれとTCPとの混合物に塩素化剤を作用させて、3,5-ジクロロ-2-ピリドンとTCPに転化する。

TCPと3,5-ジクロロ-2-ピリドンとを別々に反応生成液から分離する方法としては、例えば前記生成液にアルカリを加えて常温でTCPのみを析出させて取り出し、残りの溶液に酸を加えてPHを5～6に調整し、該ピリドンとを晶析し取り出す方法、また前記液に前記と同様にアルカリを加えた後約55℃以上普通は55～70℃(TCPの融点は49～51℃)に保

持することによりTCP相(油相)と水相との2層に分離させ、それを分液してTCPを取り出し、該ピリドンを含む水相は前記と同様に中和、晶析して取り出す方法などがある。前記アルカリとしては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを使用できる。また酸処理に使用する酸としては、硫酸、塩酸などを使用できる。一方、TCPと3,5-ジクロロ-2-ピリドンとを混合物として取り出す方法としては、例えば前記反応生成液を約20℃に冷却して両者を凝台状態で析出させ、液から分離する方法がある。

このようにして得られたTCP、3,5-ジクロロ-2-ピリドン或は両者の混合物を乾燥^{乾燥する。}は常法に従って行なつてよいが、次の塩素化剤との反応は水を嫌うので一旦トルエン中に分散させて水をトルエンと共に共沸蒸留することにより効率よく乾燥することもできる。このジアゾ化反応によつて得られるTCP及び3,5-ジクロロ-2-ピリドンの原料2-アミノピリジンに

の触媒を存在させることは非常に効果的である。この反応において3,5-ジクロロ-2-ピリドン1モル当りの塩素化剤の使用量は1.2~1.4モルが適当である。ジメチルホルムアミドなどの触媒を存在させる場合その量は、3,5-ジクロロ-2-ピリドン1モル当り0.1~0.3モルが適当である。反応温度は普通70~150℃望ましくは85~95℃でよい。

以上のようにして得られた反応生成物(TCP含有液)は、前記ジアゾ化反応生成液の場合と同様に、中和、分液、晶析などの操作で分離し、必要に応じ乾燥して、TCPを得ることができる。この場合、TCPの3,5-ジクロロ-2-ピリドンに対する収率は85~95%の高収率であり、しかもその純度は95%以上の高純度のものである。

実施例1.

還流管、塩素ガス吹き込み管、温度計及び攪拌器を備えた3リットルの四つ口フラスコに2-アミノピリジン210g及び濃塩酸1140g

に対する収率はそれぞれ約55%及び約30%である。TCPを分離した場合はこれを目的物として取得し、残りの3,5-ジクロロ-2-ピリドン或は分離しない場合のTCPと3,5-ジクロロ-2-ピリドンの混合物については塩素化剤と反応させてTCPを生成させる。混合物の場合、その中の3,5-ジクロロ-2-ピリドンのみが塩素化剤と反応し、TCPは作用を受けない。

分離した3,5-ジクロロ-2-ピリドン或はそれとTCPとの混合物は、塩素化剤と反応させて目的物に変換する。使用する塩素化剤としては、塩化チオニル、オキシ塩化リン、五塩化リンなどがあり、塩化チオニル又はオキシ塩化リンを単独で、或はオキシ塩化リンと五塩化リンとを組合せて使用することができる。特に塩化チオニルは取扱いが易く、かつ安価であり工業的使用に非常に好ましいものである。沸点の低い塩素化剤を用いる場合や、また反応をより効率よく進めるためにジメチルホルムアミドなど

を入れ、攪拌して2-アミノピリジンを濃塩酸に溶解させ、50~60℃に加熱した。50~60℃に維持しながらガス吹き込み管から塩素ガスを8~10時間連続的に吹き込み塩素化反応を行なつた。塩素化反応の終点はガスクロマトグラフィーで確認した。塩素化反応終了後温度を45~50℃に保ちながら亜硝酸ナトリウムの50%水溶液480gを1.5時間にわたつて徐々に添加してジアゾ化反応を行なつた。反応終了後30~40℃に冷却し、水酸化カリウムの50%水溶液960gを徐々に加えてTCPを析出させて液相と分離して取り出し乾燥した。次に液相に硫酸(50%希薄)を加えてpH5~6に調整し、60℃で1時間攪拌後3,5-ジクロロ-2-ピリドン^{を析出させ、遠心分離機にかけて取り出し、乾燥した。}このときのTCP及び3,5-ジクロロ-2-ピリドンの2-アミノピリジンに対する収率はそれぞれ56%及び32%であつた。またTCP及び該ピリドンの純度はそれぞれ98.6%及び92.7%であ

った。

副生した3,5-ジクロロ-2-ピリドン656gと塩化チオニル666gを2リットルの四つ口フラスコに入れ、さらに触媒としてジメチルホルムアミド66gを加えた後90℃で2時間反応させた。次いで水800mlを加え、さらに水酸化ナトリウムの48%水溶液160gを加えて65℃で約30分間攪拌後分液漏斗に移し、静置して下層のTCP相を分液し、さらに65℃の温水で洗浄し乾燥してTCP630gを得た。このTCPの3,5-ジクロロ-2-ピリドンに対する収率は92%であり、純度は98.9%であった。

実施例2

実施例1において得られた3,5-ジクロロ-2-ピリドン656gと五塩化リン1000g及びオキシ塩化リン192gを2リットルの四つ口フラスコに入れ、130℃で4時間反応させ、次いで水800mlを加え、さらに水酸化ナトリウムの48%水溶液800gを加え、その後は

実施例1と同様に処理してTCP620gを得た。このTCPの3,5-ジクロロ-2-ピリドンに対する収率は85%であり、純度は97.2%であった。

実施例3

実施例1のジアゾ化反応終了物に水酸化ナトリウムの48%水溶液を加えて中和し、20℃に冷却してTCPと3,5-ジクロロ-2-ピリドンとを析出させた後遠心分離し、乾燥して、両者の混合物345gを得た。この混合物に実施例1と同様にジメチルホルムアミド12g及び塩化チオニル119gを加えて90℃で2時間反応させた。次いで水145mlを加え、さらに水酸化ナトリウムの48%水溶液29gを加えて65℃で約30分間攪拌後分液漏斗に移し、静置して下層のTCP相を分液し、さらに65℃の温水で洗浄し、乾燥してTCP339gを得た。このものの2-アミノピリジンに対する収率は81%であり、純度は97.8%であった。

特許出願人 石原産業株式会社

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-59283

Japanese Laid-Open Publication No. 54-59283

Laid-Open Publication Date: May 12, 1979

Application No. 52-124007

Filing Date: October 18, 1977

Inventor: R. Nishiyama, K. Fujikawa, I. Yokomichi, R. Nasu,
and Y. Tsuji

Applicant: Ishihara Sangyo Kaisha LTD.

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

PROCESS FOR PRODUCING 2,3,5-TRICHLOROPYRIDINE

2. Claim

A process for producing 2,3,5-trichloropyridine, comprising the steps of: reacting chlorine with a hydrochloric acid solution of 2-aminopyridine to obtain 2-amino-3,5-dichloropyridine, and reacting a nitrite salt with this reaction solution while keeping at 30 to 60°C, to obtain 2,3,5-trichloropyridine and 3,5-dichloro-2-pyridone; and reacting thionyl chloride, phosphorus oxychloride, or phosphorus oxychloride and phosphorus pentachloride with 3,5-dichloro-2-pyridone to obtain 2,3,5-trichloropyridine.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method for producing 2,3,5-trichloropyridine (hereinafter referred to as TCP) in an industrially advantageous manner.

A large amount of 3,5-dichloropyridyl-2-oxy derivative is required in the fields of agrichemicals, pharmaceuticals, dyes, and the like. TCP is useful as an intermediate thereof. However, an industrial process of

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-59283

producing TCP has not been established. Conventionally, it is known TCP is produced by chlorinating 2-aminopyridine in sulfuric acid or hydrochloric acid to generate 2-amino-3,5-dichloropyridine and diazotizing 2-amino-3,5-dichloropyridine in hydrochloric acid at a low temperature of around 0°C.

However, 2-amino-3,5-dichloropyridine needs to be once separated before diazotization. For this reason, the process is complicated. A large amount of 3,5-dichloro-2-pyridone is produced as a byproduct in diazotization, thereby reducing the yield. Also, the byproduct does not have an application. Thus, it is considered to be difficult to perform this process in an industrial manner.

The present inventors have studied an industrial method for producing TCP and found that: (1) 2-aminopyridine is chlorinated in hydrochloric acid, the resultant 2-amino-3,5-dichloropyridine is subjected to diazotization without removal thereof from the solution at a temperature of 30 to 60°C which is higher than conventional methods, whereby chlorination and diazotization can be sequentially carried out and the amount of hydrochloric acid used can be reduced; (2) by reacting a particular chlorinating agent with 3,5-dichloro-2-pyridone, which is a byproduct, 3,5-dichloro-2-pyridone is readily converted to TCP at a high rate and the yield of TCP relative to 2-aminopyridine in the entire reaction process is 80% or more and TCP has a high purity of 98% or more; and the like.

The present invention provides a process for producing 2,3,5-trichloropyridine, comprising the steps of: reacting chlorine with a hydrochloric acid solution of 2-aminopyridine to obtain 2-amino-3,5-dichloropyridine, and

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-59283

reacting a nitrite with the reaction generation solution while keeping at 30 to 60°C, to obtain 2,3,5-trichloropyridine and 3,5-dichloro-2-pyridone; and reacting thionyl chloride, phosphorus oxychloride, or phosphorus oxychloride and phosphorus pentachloride with 3,5-dichloro-2-pyridone to obtain 2,3,5-trichloropyridine.

The method of the present invention provides the following advantages:

(1) it is not necessary to remove 2-amino-3,5-dichloropyridine from the solution during the process, whereby chlorination and diazotization can be sequentially performed;

(2) the entire process can be performed from room temperature to 60°C, resulting in industrial and economical advantages; and

(3) the byproduct 3,5-dichloro-2-pyridone is also readily and highly efficiently converted into the target TCP, whereby the yield of total TCP is significantly improved, 3,5-dichloro-2-pyridone, which has been difficult to use effectively, is not substantially produced, and the like.

The method of the present invention is performed as follows. 2-aminopyridine is initially dissolved in high-concentration hydrochloric acid. Chlorine gas is introduced into the solution to produce 2-amino-3,5-dichloropyridine. To dissolve 2-aminopyridine, it is preferable that 4 to 10 mol of concentrated hydrochloric acid are generally used per 1 mol of 2-aminopyridine. The chlorine gas is preferably introduced sequentially while keeping the system at 40 to 60°C, preferably 50 to 60°C. If the temperature of the system is lower than 40°C, dichlorination is hindered and it is difficult to obtain the target product.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-59283

Next, the hydrochloric acid solution containing 2-amino-3,5-dichloropyridine generated by the previous reaction is reacted with a nitrite salt at 30 to 60°C for diazotization. Conventionally, diazotization is performed at as low as 0°C. The present invention can be carried out at 30 to 60°C. Thus, the reaction can be carried out at a higher temperature than conventional methods, so that the amount of the precipitated product is small. Therefore, it is not necessary to add hydrochloric acid and it is possible to significantly reduce the amount of hydrochloric acid used. Examples of a nitrite salt used in diazotization include, sodium nitrite, potassium nitrite, and the like. Typically, an aqueous solution of sodium nitrite is preferably used. The amount of a nitrite salt is from about 1.2 to 1.8 mol per 1 mol of 2-amino-3,5-dichloropyridine. As described above, the reaction temperature is 30 to 60°C, preferably 40 to 50°C. If the reaction temperature is lower than this range, the amount of precipitated solute is increased though diazotization proceeds. This situation is not preferable, since an extra amount of hydrochloric acid is required for dissolution of the precipitated solute. If the reaction temperature is higher than the range, a reduction in yield occurs undesirably.

In the above-described diazotization, TCP and no less than one half the amount of 3,5-dichloro-2-pyridone are generated. In the method of the present invention, next, TCP and 3,5-dichloro-2-pyridone are separated from the solution singly or in a mixture. 3,5-dichloro-2-pyridone or a mixture of 3,5-dichloro-2-pyridone and TCP is reacted with a chlorinating agent so that the 3,5-dichloro-2-pyridone is converted to TCP.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-59283

TCP and 3,5-dichloro-2-pyridone are separated singly from the reaction solution as follows. For example, an alkali is added to the solution so that only TCP is removed by precipitation at room temperature. An acid is added to the remaining solution to adjust the pH to 5 to 6, so that the pyridone is crystallized. Alternatively, after an alkali is added to the above-described solution as described above, the solution is kept at about 55°C or more, typically 55 to 70°C (the melting point of TCP is 49 to 51°C) so that the solution is divided into a TCP layer (oil layer) and a water layer. The TCP layer is separated, from which TCP is recovered. The water layer containing the pyridone is neutralized as described above, followed by crystallization. Examples of the above-described alkali include sodium hydroxide, potassium hydroxide, and the like. Examples of an acid used for acid treatment include sulfuric acid, hydrochloric acid, and the like. TCP and 3,5-dichloro-2-pyridone are removed as a mixture as follows. For example, the reaction solution is cooled to about 20°C so that both substances are precipitated in the form of a mixture and separated from the solution.

The thus-obtained TCP, 3,5-dichloro-2-pyridone, or a mixture thereof, may be dried by a commonly used method. However, water should be avoided in the following reaction with a chlorinating agent. Therefore, the substances are dispersed in toluene, and water and toluene are subjected to azeotropic distillation, whereby drying can be efficiently performed. The yields of TCP and 3,5-dichloro-2-pyridone obtained by diazotization are about 50% and about 30%, respectively, relative to the starting material 2-aminopyridine. When TCP is removed, the TCP is obtained as a target substance. The remaining 3,5-dichloro-2-pyridone or a mixture of TCP and 3,5-dichloro-2-pyridone are reacted

SHUSAKU YAMAMOTO

Your R f.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-59283

with a chlorinating agent to generate TCP. In the case of the mixture, only 3,5-dichloro-2-pyridone therein is reacted with the chlorinating agent and TCP is not affected.

The separated 3,5-dichloro-2-pyridone or the separated mixture of 3,5-dichloro-2-pyridone and TCP is reacted with a chlorinating agent to be converted to a target substance. Examples of a chlorinating agent used include thionyl chloride, phosphorus oxychloride, phosphorus pentachloride, and the like. Thionyl chloride and phosphorus oxychloride can be used singly. Phosphorus oxychloride and phosphorus pentachloride may be used in combination. Particularly, thionyl chloride is easy to handle, and is inexpensive. Thus, thionyl chloride is considerably preferable for industrial use. Use of a chlorinating agent having a low boiling point, or use of a catalyst, such as dimethylformamide, for more efficiently driving the reaction, is considerably effective. In this reaction, the amount of chlorinating agent used is appropriately 1.2 to 1.4 mol per 1 mol of 3,5-dichloro-2-pyridone. When a catalyst, such as dimethylformamide, is used, the amount thereof is appropriately 0.1 to 0.3 mol per 1 mol of 3,5-dichloro-2-pyridone. The reaction temperature is 70 to 150°C, desirably 85 to 95°C.

To obtain TCP, the thus-obtained reaction product (TCP-containing solution) is subjected to separation by an operation, such as neutralization, separation, crystallization, or the like, optionally followed by drying, in a similar manner as above diazotization. In this case, the yield of TCP relative to 3,5-dichloro-2-pyridone is as high as 85 to 95%. In addition, the purity of TCP is as high as 95% or more.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-59283

EXAMPLE 1

210 g of 2-aminopyridine and 1140 g of concentrated hydrochloric acid were placed in a 3 liter four-neck flask equipped with a reflux condenser, a chlorine gas inlet tube, a thermometer and a stirrer. 2-aminopyridine was dissolved in concentrated hydrochloric acid by stirring, followed by heating to 50 to 60°C. While keeping at 50 to 60°C, chlorine gas was introduced sequentially for 8 to 10 hours into the flask through the gas inlet tube to carry out a chlorination reaction. The completion of the chlorination reaction was confirmed by gas chromatography. After the chlorination reaction, to carry out diazotization, 480 g of 50% aqueous sodium nitrite solution was gradually added to the flask over 1.5 hours while keeping 45 to 50°C. After reaction, the solution was cooled to 30 to 40°C. 960 g of 50% aqueous potassium hydroxide solution was gradually added to the flask, so that TCP was precipitated and separated from the liquid layer. TCP was collected and dried. Next, sulfuric acid (50° Baume) was added to the liquid layer to adjust the pH to 5 to 6. After stirring at 60°C for 1 hour, 3,5-dichloro-2-pyridone was precipitated. 3,5-dichloro-2-pyridone was removed by centrifugation, followed by drying. In this case, the yields of TCP and 3,5-dichloro-2-pyridone relative to 2-aminopyridine were 56% and 32%, respectively. The purities of TCP and 3,5-dichloro-2-pyridone are 98.6% and 92.7%, respectively.

656 g of the byproduct 3,5-dichloro-2-pyridone and 666 g of thionyl chloride were placed in a 2 liter four-neck flask. Further, 66 g of dimethylformamide as a catalyst was added to the flask. Thereafter, the mixture was allowed to react at 90°C for 2 hours. Thereafter, 800 ml of water was added to the mixture. 160 g of 48% aqueous sodium hydroxide solution was further added to the flask. The mixture was

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-59283

stirred at 65°C for about 30 min. Thereafter, the mixture was transferred to a separatory funnel. The funnel was allowed to stand so that the lower TCP layer was separated, followed by washing with water at 65°C and drying. As a result, 630 g of TCP was obtained. The yield of TCP relative to 3,5-dichloro-2-pyridone was 92% and the purity thereof was 98.9%.

EXAMPLE 2

656 g of 3,5-dichloro-2-pyridone obtained in EXAMPLE 1, 1000 g of phosphorus pentachloride, and 192 g of phosphorus oxychloride were placed in a 2 liter four-neck flask. The mixture was allowed to react at 130°C for 4 hours. Thereafter, 800 ml of water was added to the flask. 800 g of 48% aqueous sodium hydroxide solution was further added to the flask. Thereafter, the same procedure as in EXAMPLE 1 was carried out to obtain 620 g of TCP. The yield of TCP relative to 3,5-dichloro-2-pyridone was 85% and the purity thereof was 97.2%.

EXAMPLE 3

48% aqueous sodium hydroxide solution was added to the mixture obtained after completion of diazotization in EXAMPLE 1 so that the mixture was neutralized. The mixture was cooled to 20°C so that TCP and 3,5-dichloro-2-pyridone were precipitated, followed by centrifugation and drying. Thereby, 345 g of the mixture thereof was obtained. 12 g of dimethylformamide and 119 g of thionyl chloride were added to the mixture and allowed to react at 90°C for 2 hours, as in EXAMPLE 1. Thereafter, 145 ml of water was added to the mixture. Further, 29 g of 48% aqueous sodium hydroxide solution was added to the mixture. The mixture was stirred at 65°C for about 30 min. Thereafter, the mixture was transferred to a separatory funnel. The separatory funnel

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-59283

was allowed to stand so that the lower TCP layer was separated, followed by washing with 65°C hot water and drying. As a result, 339 g of TCP was obtained. The yield of TCP relative to 2-aminopyridine was 81% and the purity thereof was 97.8%.